

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003416

International filing date: 30 December 2004 (30.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0315621
Filing date: 31 December 2003 (31.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCTIFR 2004/003416

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 010801

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE

LIEU

31 DEC 2003

75 INPI PARIS 34 SP

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0315621

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

31. Dec 2003

Vos références pour ce dossier

(facultatif)

EP/AMA BIF116243/FR

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

SANTARELLI

14, avenue de la Grande Armée

75017 PARIS

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité.

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de solubilisation du polystyrène expansé.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

ESKA

Prénoms

Société à responsabilité Limitée

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Domicile

Rue

97, rue de Montreuil

ou

siège

Code postal et ville

75011 PARIS

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANÇAISE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE

LIEU **31 DEC 2003**

75 INPI PARIS 34 SP

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0315621

DB 540 W / 010801

Vos références pour ce dossier :
(facultatif)

EP/AMA BIF116243/FR

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)

SANTARELLI

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

N° de pouvoir permanent et/ou
de lien contractuel

Adresse

Rue

14 Avenue de la Grande Armée

Code postal et ville

75 017 PARIS

Pays

FRANCE

N° de téléphone (facultatif)

01 40 55 43 43

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

7 INVENTEUR (S)

Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques

Les demandeurs et les inventeurs
sont les mêmes personnes

☐ Oui

☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat
ou établissement différé

☒

☐

Paiement échelonné de la redevance
(en deux versements)

Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt

☐ Oui

☐ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE**

(Préciser le nombre de signatures)

LIBERTY CANTINI COLONNO
SANTARELLI

VISA DE LA PREFECTURE
OU DE L'INPI

La présente invention concerne un procédé de solubilisation du polystyrène expansé (PSE), permettant le recyclage des déchets à base de ce matériau. Ce procédé fait appel à l'utilisation de deux type de solvants : un solvant
5 dit initial, permettant de déstructurer le polymère et un solvant dit complémentaire, permettant d'obtenir ledit polymère sous la forme d'une solution vraie. L'invention concerne également une solution vraie à base de PSE, susceptible d'être obtenue par ledit procédé, et qui peut être utilisée dans différentes applications telles que la formulation d'adhésif, de mastic, de joint d'étanchéité de vernis, de résines, de
10 peinture ou de laque.

La demande internationale WO 99/07776, décrit un procédé pour recycler et valoriser des déchets de polymère expansé, notamment de polymère styrénique expansé de type polystyrène et de copolymères styréniques expansés.

Dans ce procédé, les déchets d'un polymère expansé sont incorporés
15 à un mélange de solvants et de non-solvants, pour obtenir un gel pâteux, appelé magma, et caractérisé par un extrait sec important.

Plus particulièrement, le magma est obtenu en traitant du PSE à l'aide d'une solution de traitement comprenant une proportion majeure d'un solvant tel que l'acétone, une proportion mineure d'un lubrifiant non gras, tel que le glycérol,
20 lequel confère un état de surface non collant, et, le cas échéant de l'alcool en quantité suffisante pour lier le solvant et le lubrifiant.

Le magma ainsi formé, présente un volume réduit par rapport au PSE traité et une consistance non collante rendant son transport et sa manipulation aisée.

25 Le procédé d'obtention du magma décrit dans la demande internationale WO 99/07776 est simple et efficace. En particulier, il n'impose pas de condition préalable de nettoyage ou de séchage des déchets de polymères expansés à recycler.

Le magma obtenu selon le procédé décrit dans la demande de brevet
30 WO 99/07776 peut être utilisé dans des procédés classiques d'injection, d'extrusion ou de moulage dans l'industrie de la plasturgie, en tant que matière semi-finie pâteuse.

Toutefois, ce magma a tendance à se dissocier en deux phases :

- la première, en surface, est un mélange, généralement transparent, de liquides, appelé surnageant ; et

- la deuxième, sous la surface, est un amas de matière condensée, opaque et non dissoute dont l'aspect microscopique est similaire à un gel de viscosité élevé et dont les propriétés physiques sont caractéristiques d'un système hétérogène. On entend ici par le terme de « gel », une structure moléculaire dans laquelle les molécules forment un réseau tridimensionnel par interactions électrostatique fortes (liaison ionique ou de Van der Waals) ou par réticulation, et qui résulte de la coagulation d'une solution colloïdale.

Ces différentes phases sont, généralement, difficilement miscibles, même si on exerce un travail mécanique de mélange.

Le gel, qui contient le polystyrène et représente la partie valorisable du magma, revêt un aspect inhomogène dû à l'état d'équilibre constant qui existe entre le solvant et le polystyrène gélifié. Cette inhomogénéité peut rendre difficile sa transformation industrielle en des produits tels que des adhésifs, peintures, vernis ou laques. En effet, pour préparer ces produits, il est important de pouvoir fractionner le magma autant de fois que nécessaire sans observer de variation dans sa composition ou dans celle des produits formés.

Les inventeurs ont cherché à résoudre ce problème pour fournir un produit de recyclage du PSE, qui reste homogène dans le temps et qui peut être utilisé pour préparer des produits tels que des adhésifs, peintures, vernis ou laques.

Selon un premier objet de l'invention, celle-ci concerne un procédé de solubilisation du PSE, caractérisé en ce que :

i) on met en contact le PSE avec au moins un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à celui d'un gel ; et

ii) on met en contact ledit gel avec au moins un solvant complémentaire, distinct du solvant initial, permettant la solubilisation dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

Le solvant initial est le solvant complémentaire dans lequel le magma est introduit et qui est différent du solvant initial.

Par solution vraie, on entend une dispersion homogène de molécules dans un solvant. La solution vraie n'est pas colloïdale, contrairement au gel, qui est un type de colloïde dans lequel un liquide contient un solide formant un fin réseau, s'étendant de manière continue. Selon l'équilibre qui s'établit entre le solvant et le solide, l'une ou l'autre des phases peut venir en excès. Dans le cas d'une solution vraie, au contraire, la phase solide disparaît et se retrouve diluée lorsqu'on ajoute un excès de solvant.

La solubilité du polystyrène dans un solvant s'explique par la neutralisation des forces d'association entre les chaînes macromoléculaires qui assurent la cohésion du polymère.

Un solvant peut être ainsi caractérisé par son paramètre de solubilité, lequel est une mesure de sa densité d'énergie interne de cohésion lui permettant de maintenir en cohésion des molécules en phase liquide.

Les paramètres de solubilité des solvants sont déterminés à partir des chaleurs de vaporisation et des volumes molaires desdits solvants par la formule de HILDEBRAND, selon l'équation suivante :

$$\delta = [(HV-RT)/V]^{1/2}, \text{ où :}$$

* HV est la chaleur latente de vaporisation (cal),

* R est la constante des gaz parfaits (1,986),

* T est la température en °K, et

* V est le volume moléculaire (en cm³)

Son unité de mesure est habituellement exprimée en (cal/cm³)^{1/2}.

Chaque solvant est caractérisé par une valeur de δ spécifique, qui peut varier légèrement selon les données expérimentales à partir desquelles elle est calculée. Les valeurs mentionnées ci-après sont tirées de l'ouvrage suivant : Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites (1997), polymères en solution, Perrin, P. et Hourdet, D.

Un solvant initial et un solvant complémentaire selon l'invention sont de paramètres de solubilité différents.

Un solvant initial selon l'invention est un solvant dont le paramètre de solubilité est supérieur au paramètre de solubilité du PSE. Généralement le solvant initial présente un paramètre de solubilité supérieur à 9,5 (cal/cm³)^{1/2}.

Plus généralement, le paramètre de solubilité du solvant initial est compris dans la plage 9,6 à 11,0. Un tel solvant est également appelé solvant latent ou diluant ; il ne permet pas à lui seul de dissoudre complètement le PSE.

Les solvants reportés dans le tableau 1 ci-dessous sont des solvants
5 initiaux au sens de l'invention.

Tableau 1

| SOLVANTS INITIAUX | δ (en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) |
|--|---|
| Acétate de monoéthylène d'éthylèneglycol | 9,6 |
| Acétone | 9,8 |
| Butyronitrile | 9,7 |
| Chlorobenzène | 9,6 |
| Chloroéthylène | 9,8 |
| Chlorure de méthylène | 9,9 |
| Cyclohexanone | 9,9 |
| Diacétone alcool | 10,2 |
| Dioxane | 10,0 |
| Disulfure de carbone | 10,0 |
| Ethyl-2-hexanol | 9,8 |
| Isophorone | 9,7 |
| Lactate de <i>n</i> -butyle | 9,7 |
| Lactate d'éthyle | 10,5 |
| Méthylisobutylcarbinol | 9,7 |
| Méthylisobutylcarbinol | 9,7 |
| Monobutyléther de diéthylèneglycol | 10,0 |
| Nitro-2-propane | 10,0 |
| o-dichlorobenzène | 10,0 |

Les solvants initiaux préférés sont le butyronitrile, l'isophorone, le lactate de *n*-butyle, le méthylisobutylcarbinol, le chloroéthylène, le nitro-2-propane, le chlorure de méthylène, le cyclohexanone et le monoéthylène glycol.

Un solvant initial de l'invention est, de préférence, miscible à l'eau.

Un solvant initial tel que l'acétone ($\Delta = 9,8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$), permet d'obtenir une solution vraie à faible coût dans la mesure où le volume de solvant initial utilisé est généralement supérieur au volume de solvant complémentaire (rapport supérieur à 1). Une telle solution vraie présente de nombreux avantages, parmi lesquels on peut citer une moindre inflammabilité, une faible toxicité et la possibilité d'incorporer dans la solution finale de l'eau ou des additifs aqueux. En outre, l'utilisation d'un tel solvant permet aux instruments servant à manipuler le gel obtenu à partir du PSE, d'être lavés à l'eau. Aussi, quand le PSE est traité avec de l'acétone ou un autre solvant initial miscible à l'eau, le gel obtenu peut-il être conservé quelques semaines exposé aux intempéries sans que le produit ne perde ses qualités et ne présente de risque pour l'environnement.

Lorsque que le solvant complémentaire est mis en œuvre après le solvant initial, son adjonction peut avoir lieu immédiatement après la formation du gel ou seulement plus tard, par exemple après acheminement du gel sur un autre site industriel de transformation.

Un solvant complémentaire approprié pour la présente invention se situe préférentiellement dans la gamme de δ variant de $8,5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ à $9,5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, plus préférentiellement entre $8,7 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ et $9,3 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

Le solvant complémentaire est de préférence choisi parmi les cétones comprenant au moins 3 atomes de carbone, tels que la méthyléthylcétone (MEK), les composés aliphatiques halogénés, tels que le trichloroéthane, les esters organiques, tel que l'acétate d'éthyle, ou les alcools aromatiques, tel que le phenylcarbinol.

Le tableau 2 ci-après donne, à titre indicatif, une liste de solvants complémentaires pouvant convenir.

Tableau 2

| SOLVANTS COMPLEMENTAIRES | δ (en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) |
|-----------------------------|---|
| 1,1,1-trichloroéthane | 8,6 |
| 1-Chlorobutane | 8,5 |
| Acétate d'amyle | 8,5 |
| Acétate de méthyle | 9,6 |
| Acétate de <i>n</i> -butyle | 8,5 |
| Acétate de propyle | 8,8 |
| Acétate d'éthyle | 9,1 |
| Acide butyrique | 9,2 |
| Benzène | 9,1 |
| Chloroforme | 9,2 |
| Chlorure de cyclohexyle | 9,0 |
| Cyclohexylamine | 9,0 |
| Diéthylcétone | 8,8 |
| Diéthylsulfure | 8,5 |
| Ethylbenzène | 8,8 |
| Furanne | 9,1 |
| Méthylal | 8,5 |
| Méthyléthylcétone | 9,3 |
| Méthylisoamylcétone | 8,5 |
| Méthylisobutylcétone | 8,6 |
| Méthylpropylcétone | 8,9 |
| Oxyde de mosityle | 9,2 |
| Styrène | 9,3 |
| Tétrahydrofuranne | 9,5 |
| Tétraline | 9,5 |
| Toluène | 8,9 |
| Éthanol | 9,7 |

Les solvants complémentaires permettent d'obtenir une bonne homogénéité et une stabilité physique satisfaisante de la solution vraie selon l'invention.

5 Les caractéristiques physico-chimiques des solvants mis en œuvre dans le cadre du procédé de l'invention sont choisis de sorte à respecter les exigences réglementaires ou législatives, d'hygiène et de sécurité. Ainsi, ils ne présentent pas de toxicité ou de nocivité incompatible avec les applications techniques envisagées.

10 Les solvants complémentaires les plus appropriés sont les suivants : le cyclohexamine, l'acétate d'éthyle, l'acide butyrique, le chloroforme, l'oxyde de mésityle, le méthyléthylecétone, le 1-chlorobutane, l'acétate d'amyle, l'acétate de *n*-butyle, le méthylal, la méthylisoamylcétone, la méthylisobutylcétone, l'acétate de propyle, la diéthylecétone, l'éthylbenzène et le xylène.

Parmi ces solvants, l'acétate d'éthyle est préféré.

15 Le solvant initial représente généralement entre 10 % et 70 %, de préférence entre 30 % et 70 % du volume de la solution vraie finale, et la quantité de solvant complémentaire représente entre 10 % et 70 %, de préférence entre 10 % et 50 % du volume de ladite solution vraie finale.

20 En général, la proportion de solvant complémentaire représente entre 1 % et 30 %, de préférence entre 15 % et 30 % du volume du solvant initial ; plus généralement, le rapport en volume entre solvant(s) initial(aux) et solvant(s) complémentaire(s) est supérieur à 1.

25 La quantité de PSE utilisée pour l'invention est habituellement comprise entre environ 0,2 et 1 kg par litre de solvant initial, et de préférence entre 0,5 et 1 kg.

Typiquement, le procédé de l'invention fait intervenir l'acétone en tant que solvant initial et l'acétate d'éthyle en tant que solvant complémentaire.

30 Il peut également faire intervenir l'acétone et la méthyléthylecétone (MEK), ainsi que toute combinaison d'au moins un solvant initial pris parmi la liste figurant dans le tableau 1 avec au moins un solvant complémentaire pris dans la liste figurant dans le tableau 2, sans se limiter toutefois à ces seuls solvants.

L'utilisation d'un lubrifiant non gras, tel que le glycérol, qui était prescrite dans la demande de brevet antérieure WO 99/07776, n'est pas nécessaire pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention. En effet, un tel lubrifiant présente l'inconvénient de limiter considérablement l'action
5 du solvant complémentaire et donc la formation d'une solution vraie. En l'absence de glycérol, le procédé est plus efficace et consomme moins de solvant complémentaire, ce qui, sur le plan économique, entre autre, rend le procédé plus avantageux.

La présente invention a encore pour objet une composition
10 permettant la solubilisation du PSE, susceptible d'être mise en œuvre aux fins du procédé de l'invention.

Cette composition comprend :

- un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à celui de gel ;
- 15 - au moins un solvant complémentaire distinct du solvant initial, permettant la solubilisation complète dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

La nature, les quantités et les proportions de chacun des composants présents dans cette composition sont telles que définies
20 précédemment aux fins de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

L'invention consiste également en une solution vraie susceptible d'être obtenue par le procédé de l'invention.

Cette solution vraie est caractérisée en ce qu'elle contient :

- du polystyrène ;
- 25 - un solvant initial permettant de faire passer le PSE, d'un état solide expansé à celui de gel ;
- au moins un solvant complémentaire distinct du solvant initial, permettant la solubilisation complète dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

30 On considère que 1 kg de solution vraie comprend de préférence entre 0,1 et 0,3 kg de PSE, plus avantageusement entre 0,15 et 0,2 kg de PSE.
La solution vraie comprend également le lubrifiant non gras.

plastifiant tel ceux cités ci-après, de préférence dans une proportion comprise entre 5 % et 20 % en volume par rapport au volume total et plus préférentiellement entre 10 % et 15 % en volume par rapport au volume total.

La solution vraie peut également contenir un agent tackifiant, telle
5 que de la colophane, dans une proportion qui varie de préférence entre 10 % et 20 % en volume par rapport au volume total.

Une solution vraie selon l'invention peut être utilisée pour préparer différents produits, qui constituent un autre objet de l'invention.

Ces produits peuvent consister en une peinture, du mastic, du joint
10 d'étanchéité, du vernis, une résine, de la peinture ou de la laque ou un adhésif. Pour préparer de tels produits on utilise la solution vraie de l'invention, à laquelle on peut ajouter un ou plusieurs additifs tels qu'un colorant, un pigment, un agent tackifiant tel que la colophane ; un agent de cohésion, tel qu'un alcool comme l'éthanol, une charge pour augmenter le volume, de l'eau ou un plastifiant, qui
15 peut être requis pour conférer la souplesse désirée.

Les plastifiants préférés appartiennent aux classes de produits suivants : dialkylphthalates, diarylphthalates, dialkylarylphthalates, triarylphosphates, triarylalkylphosphates et trialkylphosphates. Des exemples de produits de ces classes pouvant convenir sont mentionnés dans le tableau 3 suivant :

20

Tableau 3

| CLASSE | PRODUITS TYPES |
|-------------------|-----------------------|
| Dialkylphthalates | Diméthylphthalate |
| | Diéthylphthalate |
| | Dibutylphthalate |
| | Diisobutylphthalate |
| | Diisooctylphthalate |
| | Didécylphthalate |
| | Diheptylphthalate |
| | Dinonylphthalate |
| | Ditridécylphthalate |
| | Diphénylphthalate |
| Diarylphthalates | Dicyclohexylphthalate |

(suite Tableau 3)

| CLASSE | PRODUITS TYPES |
|------------------------|---|
| Dialkylarylphthalates | Butylbenzylphthalate |
| Triarylphosphates | Tricrésyl Trixylylphosphate Diphénylcrésylphosphate Triphénylphosphate |
| Triarylalkylphosphates | Diéthylhexylphénylphosphate |
| Trialkylphosphates | Tributylphosphate Tridiéthylhexylphosphate |

Le phtalate de dioctyle (DOP) est un plastifiant préféré.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de la solution vraie
5 selon l'invention pour la préparation d'un article composite solide, pâteux ou liquide.

Ces articles préparés à partir de la solution vraie peuvent consister
en des produits pâteux ou liquides tels des adhésifs, notamment pour bois et
papier, des vernis, des enduits, des joints d'étanchéité, des peintures et des
10 laques ainsi que des produits solides consistant notamment en des panneaux
de particules agglomérées.

L'article liquide ou pâteux peut consister en un produit pelable pour la
protection temporaire des vitres, des vernis hydrophobes pour tuiles de
couverture, des joints souples provisoire pour les bâtiments, de nouvelles
15 colles.

Un adhésif selon l'invention peut comprendre un mélange de plusieurs
solutions vraies obtenues selon le procédé de l'invention, ou une solution vraie
avec un solvant organique supplémentaire approprié.

Un adhésif selon l'invention peut en outre contenir des agents anti-UV.

20 La solution vraie peut aussi être utilisée pour régénérer ou
synthétiser un polymère ou copolymère à base de styrène sous une forme
liquide ou sous forme solide.

Les avantages de l'invention s'expliquent par les caractéristiques suivantes :

EXEMPLE 1 : transformation du gel en solution vraie

1/ Formulations et propriétés du gel

5 Les solutions vraies décrites ci-après ont été obtenues en solubilisant 1,33 kg de PSE dans 1 kg d'une solution comprenant 98,7 % d'acétone et 1,3 % d'éthanol (% V/V).

On obtient ainsi un gel présentant un extrait sec de 57 %, dont les propriétés physiques et mécaniques sont résumées ci-
10 après :

- Propriétés physiques

Le gel se présente sous la forme d'un corps biphasique caractérisé par l'existence d'une première phase constituée d'un mélange transparent de liquides, dit surnageant, et d'une deuxième phase constituée d'une matière
15 condensée opaque, sans réelle cohésion.

- Propriétés adhésives

Des essais comparatifs ont été réalisés afin d'évaluer les performances mécaniques du gel en tant qu'adhésif.

Pour cela, des essais mécaniques de rupture ont été effectués à
20 l'aide d'assemblages de substrats en contre-plaqué "standard", mis en contact avec l'adhésif à tester, qu'on soumet à des contraintes graduelles de plus en plus forte. A la rupture, on mesure le déplacement relatif des parties assemblées au moment de la rupture.

Le gel a été utilisé pour réaliser un tel assemblage avec deux
25 grammages différents : 150 g/m² ou 300 g/m².

A titre de comparaison, le même protocole a été appliqué à un assemblage réalisé avec une colle néoprène classique commercialisée sous la marque BOSTIK®. Les résultats obtenus pour les deux types d'adhésifs sont reportés dans le tableau 4, ci-dessous.

Tableau 4 :

Caractéristiques mécaniques du gel et de la colle BOSTIK®

| Adhésif | Grammage g/ m ² | Contrainte à la rupture (MPa) | Déplacement à la rupture (mm) |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Gel | 150 | 1,5 | 0,9 |
| | 300 | 48 | 1,4 |
| BOSTIK | 150 | 0,3 | 1,5 |
| | 300 | 0,3 | 1,7 |

Lorsqu'on utilise un grammage de 150 g/m² de gel, la contrainte à la rupture est évaluée à environ 1,5 MPa (N/ mm²) contre 0,3 MPa pour les assemblages similaires réalisés avec la colle BOSTIK®.

Le gel est donc plus résistant que la colle BOSTIK® (niveaux de contrainte nettement supérieurs à la rupture). Il est très cohésif.

Cependant, l'adhésif BOSTIK® présente une déformation à la rupture environ 2 fois supérieure à celui du gel. Par rapport à BOSTIK®, le gel est donc beaucoup moins souple. Le film obtenu avec le gel est donc cohésif mais fragile, ce qui constitue un handicap en cas de réception de contraintes non axiales (pelage, étirage, ...) et/ou harmoniques (choc, vibrations, ...).

2/ Obtention d'une solution vraie

On a préparé une solution vraie conforme à l'invention en utilisant le gel formé au point 1/ ci-dessus, auquel on a ajouté soit de la méthyléthylcétone (MEK), soit de l'acétate d'éthyle dans des proportions différentes. Les solutions vraies obtenues sont utilisées dans les exemples ci-après.

3/ Analyse de la solution vraie par mesure du temps ouvert et de la facilité d'enduction :

Le temps ouvert (ou temps d'assemblage ou encore temps de pose) est le temps pendant lequel la solution vraie reste fluide et peut être appliquée sur une surface.

l'homogénéité de la colle.

Dans les adhésifs en solution organique, le temps ouvert limite correspond à la disparition par évaporation d'un pourcentage de solvant tel que le film perd ses propriétés tackifiantes (pégosité), ce qui fait qu'il ne développe plus d'interaction avec le substrat qu'il devrait coller.

Lors des essais de formulations, l'acétate d'éthyle et le MEK ont été incorporés dans le gel tel que décrit plus haut, en tant que solvant complémentaire, à raison de 0 % à 25 % du volume du gel.

Les tableaux 5 et 6 ci-après récapitulent le temps ouvert et la facilité d'enduction obtenus pour chacune des formulations.

Tableau 5 :
Effet de l'acétate d'éthyle

| Ajout d'acétate d'éthyle au gel (en % vol) | Temps ouvert | Enduction |
|--|--------------|--------------------------|
| 0 | 20 secondes | Difficile et irrégulière |
| 5 | 20 secondes | Amélioration perceptible |
| 10 | 60 secondes | Facile et régulière |
| 15 | 90 secondes | Facile et régulière |
| 20 | 120 secondes | Facile et régulière |
| 25 | 120 secondes | Facile et régulière |

Tableau 6 :
Effet du MEK.

| Ajout de MEK au gel (en % vol) | Temps ouvert | Enduction |
|-----------------------------------|--------------|--------------------------|
| 0 | 20 secondes | Difficile et irrégulière |
| 5 | 20 secondes | Difficile et irrégulière |
| 10 | 60 secondes | Amélioration |
| 15 | 90 secondes | Facile et régulière |
| 20 | 120 secondes | Facile et régulière |
| 25 | 120 secondes | Facile et régulière |

L'acétone étant un solvant très volatil, sa disparition par évaporation lorsqu'il est déposé en fine couche est très rapide. Le gel a donc un temps ouvert qui est faible.

Les résultats rapportés dans les tableaux 5 et 6 montrent que lorsque on ajoute à l'acétone un pourcentage croissant d'acétate d'éthyle (tableau 5) ou de MEK (tableau 6), on observe dans les deux cas, une augmentation sensible de la durée du temps ouvert.

L'addition de solvant complémentaire permet donc d'obtenir un temps ouvert environ 4 fois supérieur à celui obtenu pour le gel.

On constate que l'acétate d'éthyle permet d'améliorer sensiblement l'enduction à partir d'une concentration d'acétate d'éthyle de 5 %, et conduit à une enduction parfaite avec une concentration de 10 %.

4/ Mesure de viscosité- compatibilité des solvants

La compatibilité d'un solvant complémentaire avec le gel peut être évaluée en mesurant la viscosité de la solution traitée. Plus le solvant et le gel sont compatibles, plus la solution traitée coulera facilement. Il existe des

Des mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide des solvants complémentaires MEK, acétate d'éthyle et trichloroéthane. Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre BROOKFIELD DV II+, avec mobile S64. L'essai a été réalisé à température ambiante et à une vitesse de 6 tours / 5 minute.

Les résultats obtenus avec différents volumes de solvants, sont reportés dans le tableau 7, ci-dessous :

Tableau 7 :

Effet des solvants complémentaires sur la viscosité (en mPa.s.)

| | 7 % en volume | 15 % en volume |
|------------------|-------------------------------|----------------|
| Trichloroéthane | 65 000 | 28 300 |
| MEK | Non mesurable (hors gamme) | 17 200 |
| Acétate d'éthyle | 13 000 | 10 000 |

Les résultats obtenus montrent que des volumes relativement faibles d'acétate d'éthyle permettent l'obtention d'une solution vraie dont la viscosité est compatible avec la fabrication d'adhésif. Les quantités de MEK et de trichloroéthane doivent bien plus importantes pour obtenir une viscosité équivalente.

EXEMPLE 2 : Propriétés mécaniques de la solution vraie

Une solution vraie obtenue à partir du gel de l'exemple 1 auquel on a ajouté 15% d'acétate d'éthyle, a été testée afin de déterminer sa résistance à une contrainte mécanique de plus en plus forte, ainsi que sa déformation à la rupture.

Un test de cisaillement simple de deux éprouvettes de pin de dimension 100 x 24 x 5 mm a été réalisé pour une surface de collage de 25 x

24 mm², soit 6 cm² pour un grammage en encollage simple (enduction sur une seule face) de 300 mg.m⁻².

Le même test a été réalisé en utilisant une colle vinylique commercialisée sous la marque RAKOLL® 6XL-3/F-Neu.

- 5 Les résultats de ces deux essais de traction à 1 mm/min⁻¹ sur éprouvette en pin sont reportés dans le tableau 8.

Tableau 8 :
performances mécaniques de la solution vraie

| Adhésif | Contrainte maximale (MPa) | % déformation à la rupture | Remarques |
|----------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Solution vraie | 2,9 ± 0,3 | 2,8 ± 0,1 | Rupture cohésive dans l'adhésif |
| RAKOLL® | 2,7 ± 0,7 | 4,0 ± 0,3 | Rupture cohésive dans l'adhésif |

10

Pour les deux types d'adhésif, solution vraie et RAKOLL® on observe une rupture cohésive dans l'adhésif. Cette rupture intervient pour une valeur de contrainte maximale située dans les deux cas autour de 2,5 MPa.

- 15 Les résultats des tests montrent que la déformation à la rupture est considérablement améliorée lorsqu'on ajoute de l'acétate d'éthyle au gel. L'adjonction de 15 % d'acétate d'éthyle permet de passer d'une déformation de 1,4 % dans le cas du gel seul (voir exemple 1, c'est à dire sans solvant complémentaire), à 2,8 % dans le cas où l'on ajoute le solvant complémentaire.

- 20 **EXEMPLE 3 :** Ajout d'agents plastifiants et de résines tackifiantes à la solution vraie

Le dioctylphthalate (DOP), a été testé en tant qu'additif pour une solution vraie obtenue à partir d'un gel selon l'exemple 1 auquel on a ajouté 12 % d'acétate d'éthyle.

- 25 Le DOP se présente sous forme d'un liquide incolore et inodore. Il est soluble dans le solvant complémentaire et dans le gel.

On a fait varier le pourcentage de DOP dans la solution vraie.

Le mode opératoire pour tester les propriétés mécanique de l'adhésif obtenu est le même que celui exposé dans l'exemple 2.

Les paramètres mécaniques obtenus pour les différentes formulations comprenant un % variable de DOP, sont reportés dans le tableau 9, ci-après.

Tableau 9 :

Effet du DOP sur les propriétés mécaniques de la solution vraie

| % massique acétate éthyle | % massique DOP | % massique gel | Contrainte à la rupture (MPa) | % déformation à la rupture | Remarques |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|--|----------------------------------|---|
| 12 | 8 | 80 | $2,61 \pm 0,08$ | $1,4 \pm 0,2$ | Rupture cohésive de l'adhésif |
| 12 | 12 | 76 | $2,31 \pm 0,43$ | $1,3 \pm 0,2$ | Rupture cohésive nette |
| 12 | 13 | 75 | $1,34 \pm 0,14$ | $1,2 \pm 0,2$ | Rupture cohésive moins nette ; Bonne souplesse |
| 12 | 15 | 73 | $0,33 \pm 0,22$ | $1,2 \pm 0,2$ | Rupture cohésive moins nette ; Bonne souplesse |

Essai de traction à $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, sur éprouvettes en pin, grammage de $300 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, par simple encollage.

Les résultats montrent que l'addition de DOP à hauteur de 13 % en volume de la solution finale permet un gain de souplesse (rupture cohésive moins nette) pour ce type de formulation.

De même, il est apparu que l'ajout d'une quantité croissante de colophane brute en tant qu'additif dans la solution vraie obtenue selon l'exemple 1 en ajoutant 24 % d'acétate d'éthyle (tableau 10), permettait de diminuer la résistance mécanique de l'adhésif obtenu. Cela indique que la colophane, dans une certaine mesure, permet également de plastifier la solution vraie tout en augmentant son pouvoir adhésif.

Tableau 10 :

Effet de la colophane sur les propriétés de la solution vraie

| % massique d'acétate d'éthyle | % massique en colophane brute | contrainte maximale (MPa) | % déformation à la rupture | Remarques |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 24 | 4 | $1,8 \pm 0,3$ | $1,0 \pm 0,1$ | Rupture cohésive |
| 24 | 8 | $1,7 \pm 0,3$ | $0,9 \pm 0,1$ | Rupture cohésive |
| 24 | 18 | $1,1 \pm 0,7$ | $0,7 \pm 0,1$ | Rupture cohésive moins nette |

5 Essais de traction à 1 mm.min^{-1} , sur éprouvettes en pin, grammage de 300 g.m^{-2} par simple encollage.

EXEMPLE 4 : influence du glycérol sur l'obtention de la solution vraie.

10 Dans la demande WO 99/07776, il est indiqué qu'un lubrifiant non gras comme le glycérol permet d'obtenir un magma pâteux présentant un état de surface non collant, ce qui est avantageux au regard de la manipulation dudit magma et de son transport.

15 Pour évaluer l'impact du glycérol sur l'obtention en mode direct (le solvant initial et le solvant complémentaire sont utilisés de manière simultanée) de la solution vraie, on a traité du PSE d'une part avec une composition A comprenant 15 % d'acétate d'éthyle, 80 % d'acétone et 5 % d'eau et d'autre part une composition B comprenant 15 % d'acétate d'éthyle, 80 % d'acétone et 5 % de glycérol.

20 Chaque composition a été placée sous agitation dans un Becher de 5 litres.

De manière assez inattendue, à viscosité égale, on s'est aperçu que la quantité de PSE obtenue à l'aide de la composition A était sensiblement supérieure à la quantité de PSE obtenue à l'aide de la composition B.

On observe donc ici un impact négatif du glycérol sur l'efficacité du traitement du gel par l'acétate d'éthyle.

EXEMPLE 5 : formulations de produits élaborés à base de solution

5 vraie.

La solution vraie mise en œuvre pour préparer les produits décrits ci-après, comprend 85 % en volume de gel tel que défini dans l'exemple 1 et 15 % en volume de MEK.

10

a) vernis hydrophobe pour tuiles de couverture

Le vernis pour tuile de couverture obtenu en mélangeant :

20 % de solution vraie ;

78 % de MEK ;

1,5 % de DOP ; et

15

0,5 % de Tinuvin® (anti-oxydant).

b) Mastic

Un mastic est obtenu en mélangeant :

30 % de solution vraie ;

20

27 % d'Hexolit® AP 422 (Clariant) ;

21 % de charge (ex : talc ou craie) ;

14 % de DOP ;

4 % de tackifiant (ex : ester de colophane) ;

3 % de colorant blanc (ex : oxyde de titane) ; et

25

1 % de couleur (colorant commercial pour peinture à l'huile).

c) panneau de particule

Un panneau de particule est obtenu en mélangeant :

13 % de solution vraie ;

30

36 % de particules de bois ;

9 % de MEK ;

40 % d'Hexolit® APP 750 (Clariant) ; et



2 % d'une solution SBS comprenant 70 % de MEK et 30 % d'Evoprène® 027.

d) protection pelable pour vitres

5

Une protection pelable pour vitres est obtenue en mélangeant

54 % de solution vraie ;

27 % de MEK ;

14 % de DOP ;

5 % d'essence de térébenthine.

10

REVENDECATIONS

1. Procédé de solubilisation du polystyrène expansé (PSE), caractérisé en ce que :

5 i) on met en contact le PSE avec au moins un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à celui d'un gel ; et

ii) on met en contact ledit gel avec au moins un solvant complémentaire, distinct du solvant initial, permettant la solubilisation dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

10 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes i) et ii) sont effectuées successivement dans cet ordre ou simultanément.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il ne comporte pas la mise en œuvre d'un lubrifiant non gras, tel le glycérol.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la quantité de solvant initial représente entre 10 % et 70 %, de préférence entre 30 % et 70 % du volume de la solution vraie obtenue, et la quantité de solvant complémentaire représente entre 10 % et 70 %, de préférence entre 10 % et 50 % du volume de la solution vraie obtenue.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la proportion de solvant complémentaire représente entre 1 % et 30 %, de préférence entre 15 % et 30 % du volume de solvant initial.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solvant initial a un paramètre de solubilité supérieur à $9,5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le solvant initial est choisi parmi l'acétone, le butyronitrile, l'isophorone, le lactate de *n*-butyle, le méthylisobutylcarbinol, le chloroéthylène, l'ethyl-2-hexanol, le chlorure de méthylène, et le cyclohexanone.

30 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le solvant initial est l'acétone.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,

caractérisé en ce que le solvant complémentaire a un paramètre de solubilité compris entre $8,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ et $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, de préférence entre $8,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ et $9,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le solvant complémentaire est choisi parmi le cyclohexamine, l'acétate d'éthyle, l'acide butyrique, le chloroforme, l'oxyde de mésityle, le méthyléthylecétone, le 1-chlorobutane, l'acétate d'amyle, l'acétate de *n*-butyle, le méthylal, la méthylisoamylcétone, la méthylisobutylcétone, l'acétate de propyle, la diéthylecétone, l'éthylbenzène et le xylène.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le solvant complémentaire est l'acétate d'éthyle ou la méthyléthylecétone (MEK), ou un mélange d'acétate d'éthyle et de méthyléthylecétone.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le solvant initial est l'acétone et le solvant complémentaire est l'acétate d'éthyle.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce en ce que le solvant initial est l'acétone et le solvant complémentaire est le méthyléthylecétone.

14. Composition permettant la solubilisation de PSE comprenant :
- un solvant initial permettant de faire passer le PSE d'un état solide expansé à un gel ; et
- au moins un solvant complémentaire distinct du solvant initial, permettant la solubilisation complète dudit gel de manière à obtenir une solution vraie.

15. Solution vraie susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

16. Solution vraie selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de PSE par litre de solution finale comprise entre 0,2 et 0,8 lg, de préférence entre 0,3 et 0,5 lg.

17. Procédé selon l'un des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il est destiné à la solubilisation de PSE.

- un agent modificateur pour améliorer les propriétés mécaniques de la solution ;

- un agent tackifiant ;

- un agent de cohésion, tel que de l'alcool ; et

5

- une charge pour augmenter le volume.

18. Solution vraie selon la revendication 17, dans laquelle l'agent de modification est un plastifiant, tel le DOP, dans une proportion comprise entre 5 % et 20 %, de préférence entre 10 % et 15 % en volume par rapport au volume total de la solution.

10

19. Solution vraie selon la revendication 17, dans laquelle l'agent tackifiant est la colophane, utilisée dans une proportion comprise entre 10 % et 20 % en volume par rapport au volume totale de la solution.

20. Utilisation d'une solution vraie selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, en tant qu'adhésif.

15

21. Utilisation d'une solution selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, pour la fabrication de panneaux de particules, de mastic, de joint d'étanchéité, de peinture, de vernis, de protection pelable pour vitres ou de résine.

22. Utilisation d'une solution vraie selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, pour la régénération ou la synthèse d'un polymère ou copolymère à base de styrène.

20

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 1.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 270601

| | | |
|---|----------------------|------------------------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | EP/AMA BIF116243/FR |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) | | |
| Procédé de solubilisation du polystyrène expansé. | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : | | |
| ESKA | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : | | |
| 1 | Nom | POUTCH |
| | Prénoms | Franck |
| Adresse | Rue | 302, rue Solférino |
| | Code postal et ville | 59 000 LILLE |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 2 | Nom | DALET |
| | Prénoms | Pierre |
| Adresse | Rue | 19, Cap Lanne |
| | Code postal et ville | 33 210 SAUTERNES |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |
| 3 | Nom | ALCORTA |
| | Prénoms | José |
| Adresse | Rue | 12, Avenue Marcel Bouc |
| | Code postal et ville | 33 130 BEGLES |
| Société d'appartenance (facultatif) | | |

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE

(Date et signature du signataire)

Le 01 décembre 2003

THIERRY POUTCH

ESKA



75



• • •